

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/020075

International filing date: 01 November 2005 (01.11.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-318693
Filing date: 02 November 2004 (02.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 13 December 2005 (13.12.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年11月 2日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-318693

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2004-318693

出 願 人
Applicant(s): 日本バイリーン株式会社

2005年11月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】	特許願
【整理番号】	PJV04-043A
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01G 9/02
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日本バイリーン株式会社 内
【氏名】	小林 剛
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日本バイリーン株式会社 内
【氏名】	川部 雅章
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日本バイリーン株式会社 内
【氏名】	木村 文紀
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日本バイリーン株式会社 内
【氏名】	天笠 隆明
【特許出願人】	
【識別番号】	000229542
【氏名又は名称】	日本バイリーン株式会社
【代表者】	田中 裕
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	055583
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

静電紡糸法によって製造された、平均繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる極細繊維集合体からなり、前記極細繊維集合体の厚さが $20\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、電気二重層キャパシタ用セバレータ。

【請求項 2】

極細繊維がポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ナイロン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールの中から選ばれる、少なくとも1種類の樹脂から構成されていることを特徴とする、請求項1記載の電気二重層キャパシタ用セバレータ。

【請求項 3】

極細繊維集合体の少なくとも一方向における、目付 $1\ \text{g}/\text{m}^2$ あたりの引張り強さが $0.15\ \text{N}/5\ \text{mm}$ 幅以上であることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の電気二重層キャパシタ用セバレータ。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用セバレータを備えている電気二重層キャパシタ。

【書類名】明細書

【発明の名称】電気二重層キャパシタ用セバレータ及びこれを備えた電気二重層キャパシタ

【技術分野】

【0001】

本発明は電気二重層キャパシタ用セバレータ及びこれを備えた電気二重層キャパシタに関する。特に、厚さの薄い薄型の電気二重層キャパシタに好適に使用できるセバレータ、及び薄型の電気二重層キャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

電気二重層キャパシタは比較的大きな容量をもち、しかも長寿命かつ急速充放電が可能であることから、電源の平滑化、ノイズ吸収などの従来の用途以外に、パーソナルコンピュータのメモリーバックアップ電源、二次電池の補助又は代替に用いられてきており、近年においては電気自動車用の二次電池としての用途が期待されている。

【0003】

この電気二重層キャパシタはイオン性溶液中に1対の電極が浸漬された構造を有している。この電気二重層キャパシタに電圧を印加すると、電極と反対符号のイオンが電極の近傍に分布してイオンの層を形成する一方、電極の内部には前記イオンと反対符号の電荷が蓄積される。次いで、電極間に負荷をつなぐと、電極内の電荷が放電されると同時に、電極近傍に分布していたイオンは電極近傍から離れて中和状態に戻る。

【0004】

このような電気二重層キャパシタにおいて、1対の電極が接触してしまうと、電極近傍においてイオンの層を形成することが困難になるため、通常電極間にセバレータが配置されている。このセバレータは前記のような電極間の短絡防止性能を有することに加えて、電解液の保持性及びイオン透過性に優れている必要がある。

【0005】

このような電気二重層キャパシタ用セバレータとして厚さが薄いものを使用すれば、電気二重層キャパシタを薄型化できるため、セバレータとして多孔質膜が提案されている。例えば、「非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜からなるセバレータ」が提案されている（特許文献1）。

【0006】

【特許文献1】特開2003-229329号公報（請求項1）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このような多孔質膜は電解液の保持性が十分でないばかりでなく、イオンの透過性を高めるために薄くすると短絡防止性が悪くなり、短絡防止性を高めるために厚くするとイオン透過性が悪くなるとともに電気二重層キャパシタも厚くなり、イオン透過性と短絡防止性を両立できないものであった。

【0008】

本発明はこのような問題点を解決するためになされたもので、電解液の保持性に優れることに加えて、短絡防止性とイオン透過性とを両立できる電気二重層キャパシタ用セバレータ、及びこれを備えた電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の請求項1にかかる発明は、「静電紡糸法によって製造された、平均繊維径が1 μm 以下の極細繊維からなる極細繊維集合体からなり、前記極細繊維集合体の厚さが20 μm 以下であることを特徴とする、電気二重層キャパシタ用セバレータ」である。

【0010】

本発明の請求項2にかかる発明は、「極細繊維がポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビ

ニリデン、ポリイミド、ナイロン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールの中から選ばれる、少なくとも1種類の樹脂から構成されていることを特徴とする、請求項1記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ」である。

【0011】

本発明の請求項3にかかる発明は、「極細繊維集合体の少なくとも一方向における、目付 1 g/m^2 あたりの引張り強さが 0.15 N/5 mm 幅以上であることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ」である。

【0012】

本発明の請求項4にかかる発明は、「請求項1～3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用セパレータを備えている電気二重層キャパシタ」である。

【発明の効果】

【0013】

本発明の請求項1にかかる発明によれば、静電紡糸法によって製造された、平均繊維径が $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の極細繊維からなる緻密な構造の極細繊維集合体からなるため短絡防止性に優れているとともに、多くの微細孔が形成されているため、電解液の保持性にも優れている。また、厚さが $20\text{ }\mu\text{ m}$ 以下と薄いため、イオン透過性にも優れている。

【0014】

本発明の請求項2にかかる発明によれば、極細繊維が電解液によって浸されないため、長期にわたり、短絡防止性及び電解液の保持性に優れている。

【0015】

本発明の請求項3にかかる発明によれば、機械的強度に優れているため、電気二重層キャパシタの作製を容易に行うことができる。

【0016】

本発明の請求項4にかかる発明によれば、内部抵抗が低く、寿命の長い電気二重層キャパシタであることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の電気二重層キャパシタ用セパレータ（以下、単に「セパレータ」という）は、孔径が小さく、孔径分布が狭く緻密であることによって、短絡防止性及び電解液の保持性に優れているように、静電紡糸法によって製造された、平均繊維径が $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の極細繊維からなる極細繊維集合体から構成されている。

【0018】

この極細繊維の平均繊維径が小さければ小さい程、短絡防止性及び電解液の保持性に優れているため、極細繊維の平均繊維径は $0.8\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.6\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であるのがより好ましい。なお、極細繊維の平均繊維径の下限は特に限定するものではないが、 1 nm 程度が適当である。本発明における「繊維径」は、セパレータの電子顕微鏡写真から測定して得られる繊維の横断面における直径を意味し、極細繊維の横断面形状が非円形である場合には、横断面積と同じ面積の円の直径を極細繊維の繊維径とみなす。また、本発明における「平均繊維径」は50本以上の極細繊維の繊維径の算術平均値を意味する。

【0019】

本発明のセパレータは静電紡糸法により製造された極細繊維集合体からなるため、極細繊維の繊維径が揃っており、結果として孔径が小さく、孔径分布が狭いため短絡防止性及び電解液の保持性に優れている。より具体的には、セパレータ構成繊維である極細繊維の繊維径の標準偏差（ Dd ）の、極細繊維の平均繊維径（ Da ）に対する比（ Dd/Da ）が 0.25 以下であるのが好ましい。この比（ Dd/Da ）の値が小さければ小さい程、極細繊維の繊維径が揃っていることを意味し、短絡防止性能及び電解液の保持性に優れているため、 0.20 以下であるのが好ましい。なお、全ての極細繊維が同じ繊維径である場合には標準偏差値が0になるため、比（ Dd/Da ）の下限値は0である。なお、「繊維径の標準偏差（ Dd ）」は、計測した個々の極細繊維の繊維径（ x ）に基づいて、次の

式から算出した値をいい、式中のnは計測した極細繊維の本数(50本以上)を意味する。

$$\text{標準偏差}(Dd) = \{ (n \sum x^2 - (\sum x)^2) / n(n-1) \}^{1/2}$$

【0020】

本発明のセバレータを構成する極細繊維の繊維長は特に限定するものではないが、静電紡糸法により製造した場合、通常、極細繊維は連続繊維である。このように極細繊維が連続繊維であると、電気二重層キャパシタ作製時に極細繊維の脱落が生じにくいため好適である。このように極細繊維が連続繊維である場合、繊維径の測定はセバレータの厚さ方向における切断面の電子顕微鏡写真をもとに行い、平均繊維径及び繊維径の標準偏差値は、前記電子顕微鏡写真における50本以上の極細繊維の繊維径をもとに算出する。なお、間欠的に紡糸溶液を吐出するなどして、非連続繊維としても良い。

【0021】

本発明のセバレータを構成する極細繊維は、電気二重層キャパシタを構成する電解液によっても浸されない樹脂から構成されていれば良く、特に限定するものではないが、例えば、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ナイロン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールの中から選ばれる、少なくとも1種類の樹脂から構成されているのが好ましい。これらの中でもポリアクリルニトリルは静電紡糸法によって安定して平均繊維径が1 μ m以下の極細繊維からなる極細繊維集合体を製造できるため好適である。

【0022】

本発明のセバレータは上述のような極細繊維の極細繊維集合体からなるが、イオン透過性に優れているように、その厚さが20 μ m以下である。より好ましくは15 μ m以下である。なお、極細繊維集合体の厚さが薄すぎると、極細繊維から構成されているとはいえ、短絡防止性や電解液の保持性が悪くなる傾向があるため、厚さは5 μ m以上であるのが好ましい。本発明における「厚さ」は、JIS B 7502:1994に規定されている外側マイクロメーター(0~25mm)を用いて、JIS C 2111 5.1(1)の測定法で、無作為に選んで測定した10点の算術平均値をいう。

【0023】

本発明のセバレータは電気二重層キャパシタの作製を容易に行うことができる機械的強度を備えているように、少なくとも一方向における、目付1g/m²あたりの引張り強さが0.15N/5mm幅以上であるのが好ましい。この目付1g/m²あたりの引張り強さが強ければ強いほど、電池二重層キャパシタの作製を容易に行うことができるため、引張り強さは0.5N/5mm幅以上であるのが好ましい。上限は特に限定するものではない。なお、捲回型電気二重層キャパシタを製造する際には、主としてセバレータの長手方向に張力が作用するため、前記引張り強さの値はセバレータの長手方向に関して満たしているのが好ましい。この「目付1g/m²あたりの引張り強さ」は、引張り強さを目付で除して得られる商を意味し、「引張り強さ」は、測定方向と直交する方向に長さ5cmで、測定方向に長さ20cmに裁断した長形状のセバレータを、引張り強さ試験機(オリエンテック製、テンシロンUTM-III-100)のチャック間(チャック間距離:10cm)に固定し、引張り速度50mm/min.でセバレータを引張り、セバレータを破断するために要する力をいい、「目付」は1m²あたりの質量をいう。

【0024】

本発明のセバレータは上述のような優れた引張り強さをもつことができるように、極細繊維同士が圧着した状態にあるのが好ましい。このように極細繊維同士が圧着した状態にあると、極細繊維同士が相互に融着した状態のように、フィルム化してイオンの透過性を妨げることがない、という点でも好適である。また、内部抵抗が低く、一定体積当たりのエネルギー密度を高くすることができる、という点でも好適である。なお、本明細書において「圧着」とは、加熱しない状態で、あるいは、極細繊維の軟化温度未満の温度で加熱した状態で、圧力を加えることにより、極細繊維を相互に密着させた状態をいう。

【0025】

本発明のセバレータの目付は特に限定するものではないが、電解液の保持性、短絡防止性、及びイオン透過性に優れているように、 $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましく、 $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であるのがより好ましく、 $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ であるのが更に好ましい。また、セバレータの見掛密度も特に限定するものではないが、 $0.1 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ であるのが好ましい。見掛密度が 0.1 g/cm^3 未満であると、取り扱い性が悪くなったり、孔径が大きく、孔径分布が広くなり、短絡防止性が悪くなったり、電解液の保持性も悪くなる傾向があるため、 0.2 g/cm^3 以上であるのがより好ましい。他方、見掛密度が 0.8 g/cm^3 を超えると、空隙率が低くなり過ぎて、イオン透過性が悪くなったり、電解液の保持量が低下する傾向があるため、 0.7 g/cm^3 以下であるのがより好ましく、 0.65 g/cm^3 以下であるのが更に好ましい。なお、見掛密度は目付を厚さで除した商をいう。

【0026】

本発明のセバレータを構成する極細繊維は実質的に絡合していないのが好ましい。このように極細繊維が実質的に絡合していないことによって、孔径が小さく、孔径分布の狭い、短絡防止性及び電解液の保持性に優れるセバレータであることができるためである。つまり、極細繊維が絡合するように、水流などの流体流を作用させると、極細繊維の再配列が生じ、極細繊維の配置が乱れ、孔径が大きく、孔径分布が広くなるのに対して、極細繊維が絡合していないことによって、極細繊維の配置が乱されないため、孔径が小さく、しかも孔径分布の狭いセバレータであることが容易であるためである。このように「極細繊維が実質的に絡合していない」とは、極細繊維集合体を形成した後に絡合処理が施されていない状態をいう。

【0027】

より具体的には、本発明のセバレータは平均流量孔径が $1 \mu\text{m}$ 以下というレベルに孔径が小さいのが好ましく、 $0.8 \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $0.7 \mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましい。また、本発明のセバレータは最大孔径が平均流量孔径の3倍以下（より好ましくは2.7倍以下）というレベルの孔径分布の狭いのが好ましい。理想的には、最大孔径が平均流量孔径の1倍、つまり全孔径が同じ大きさである。この「平均流量孔径」は、ASTM-F316に規定されている方法により得られる値をいい、例えば、ポロメータ（Perm Polometer、PMI社製）を用いてミーンフローポイント法により測定される値をいい、「最大孔径」は、ポロメータ（Perm Polometer、PMI社製）を用いてバブルポイント法により測定される値をいう。

【0028】

本発明のセバレータは、静電紡糸法によって製造された、平均繊維径が $1 \mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる極細繊維集合体からなるが、本発明のセバレータは、例えば、（1）極細繊維構成樹脂を含む紡糸溶液をノズルから吐出するとともに、吐出した紡糸溶液に電界を作用させて繊維化する紡糸工程、（2）前記繊維化した繊維を捕集体上に集積させて極細繊維集合体を形成する集積工程、により製造することができる。

【0029】

より具体的には、まず、紡糸溶液を用意する。この紡糸溶液はセバレータ構成繊維である極細繊維構成樹脂を溶媒に溶解させた溶液である。極細繊維構成樹脂としては、例えば前述の樹脂を1種類以上使用することができる。溶媒は樹脂によっても変化するため、特に限定するものではないが、例えば、水、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,4-ジオキサン、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、ギ酸、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエタン、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどを挙げることができる。溶媒は1種類でも良いし、2種類以上の溶剤を混ぜた混合溶媒であっても良い。

【0030】

紡糸原液は上述のような樹脂を溶媒に溶解させたものであるが、その濃度は、樹脂の組成、樹脂の分子量、溶媒等によって変化するため、特に限定するものではないが、静電紡糸への適用性の点から、粘度が $10 \sim 6000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲となるような濃度であるのが好ましく、 $20 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲となるような濃度であるのがより好ましい。粘度が $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であると、粘度が低すぎて曳糸性が悪く、繊維になりにくい傾向があり、粘度が $6000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超えると、紡糸原液が延伸されにくくなり、繊維となりにくい傾向があるためである。なお、この「粘度」は、粘度測定装置を用い、温度 25°C で測定した、シェアレート 100 s^{-1} の時の値をいう。

【0031】

このような紡糸溶液をノズルへ供給し、ノズルから吐出するとともに、吐出した紡糸溶液に電界を作用させて繊維化する。この紡糸溶液を吐出するノズルの直径（内径）は、極細繊維の平均繊維径を $1 \mu\text{m}$ 以下とすることが容易であるように、 $0.1 \sim 2 \text{ mm}$ 程度であるのが好ましい。また、ノズルは金属製であっても、非金属製であっても良い。ノズルが金属製であればノズルを一方の電極として使用することができ、ノズルが非金属製である場合には、ノズルの内部に電極を設置することにより、吐出した紡糸溶液に電界を作用させることができる。

【0032】

このようなノズルから紡糸溶液を吐出し、吐出した紡糸溶液に電界を作用させることにより延伸して繊維化する。この電界は、極細繊維の平均繊維径、ノズルと繊維を集積する捕集体との距離、紡糸溶液の溶媒、紡糸溶液の粘度などによって変化するため、特に限定するものではないが、極細繊維の平均繊維径を $1 \mu\text{m}$ 以下とするために、 $0.2 \sim 5 \text{ kV/cm}$ であるのが好ましい。印加する電界が大きければ、その電界値の増加に応じて極細繊維の平均繊維径が細くなる傾向があるが、 5 kV/cm を超えると、空気の絶縁破壊が生じやすいので好ましくない。また、 0.2 kV/cm 未満になると、繊維形状となりにくい。

【0033】

前述のように吐出した紡糸溶液に電界を作用させることにより、紡糸溶液に静電荷が蓄積され、捕集体側の電極によって電気的に引張られ、引き伸ばされて繊維化する。電気的に引き伸ばしているため、繊維が捕集体に近づくにしたがって、電界により繊維の速度が加速され、平均繊維径の小さい極細繊維となる。また、溶媒の蒸発によって細くなり、静電気密度が高まり、その電気的反発力によって分裂し、更に平均繊維径の小さい極細繊維になると考えている。

【0034】

このような電界は、例えば、ノズル（金属製ノズルの場合にはノズル自体、ガラスや樹脂などの非金属製ノズルの場合にはノズルの内部の電極）と捕集体との間に電位差を設けることによって、作用させることができる。例えば、ノズルに電圧を印加するとともに捕集体をアースすることによって電位差を設けることができるし、逆に、捕集体に電圧を印加するとともにノズルをアースすることによって電位差を設けることもできる。なお、電圧を印加する装置は特に限定されるものではないが、直流高電圧発生装置を使用できるほか、ヴァン・デ・グラフ起電機を用いることもできる。また、印加電圧は前述のような電界強度とすることができるのであれば良く、特に限定するものではないが、 $5 \sim 50 \text{ KV}$ 程度であるのが好ましい。

【0035】

次いで、（２）前記繊維化した極細繊維を捕集体上に集積させて極細繊維集合体を形成する集積工程を実施する。この集積工程で使用する捕集体は、極細繊維を捕集できるものであれば良く特に限定されるものではないが、例えば、不織布、織物、編物、ネット、平板、ドラム、或いはベルト形状を有する、金属製や炭素などからなる導電性材料、有機高分子などからなる非導電性材料を使用できる。前述のように捕集体を他方の電極として使用する場合には、捕集体は体積抵抗が $10^9 \Omega$ 以下の導電性材料（例えば、金属製）からなるのが好ましい。一方、ノズル側から見て、捕集体よりも後方に対向電極として導電性

材料を配置する場合には、捕集体は必ずしも導電性材料である必要はない。後者のように、捕集体よりも後方に対向電極を配置する場合、捕集体と対向電極とは接触していても良いし、離間していても良い。

【0036】

本発明のセバレータである極細繊維集合体は上述のようにして製造できるが、引張り強さを高めたり、平滑性を高めたり、平均流量孔径を $1\mu\text{m}$ 以下としたり、最大孔径が平均流量孔径の3倍以下としたり、厚さを $20\mu\text{m}$ 以下とするために、極細繊維集合体に圧力を加えて緻密化する緻密化工程を実施することも可能である。この緻密化工程における圧力は特に限定するものではないが、目付 $1\text{g}/\text{m}^2$ あたりの引張り強さを $0.15\text{N}/5\text{mm}$ 幅以上にできるように、線圧 $5\text{N}/\text{cm}$ 以上で実施するのが好ましい。なお、極細繊維集合体を加圧することに加えて加熱すると、効率的に引張り強さを高めることができるため好適である。このように加熱する場合、加圧する前に極細繊維集合体を加熱しても良いし、加圧と同時に極細繊維集合体を加熱しても良いが、いずれの場合も、極細繊維の軟化温度未満の温度で加熱するのが好ましく、極細繊維の軟化温度よりも 10°C 以上低い温度で加熱するのが好ましく、 20°C 以上低い温度で加熱するのがより好ましい。なお、このような緻密化工程は、例えば、カレンダーロール又は熱カレンダーロールを使用して実施できる。本発明における「軟化温度」は、JIS K 7121に規定されている熱流束示差走差熱量測定(DSC、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$)により得られるDSC曲線における融解吸熱曲線の開始点を与える温度をいう。

【0037】

また、緻密化工程後、緻密化工程における温度以上、かつ極細繊維の熱分解温度よりも 50°C 以上低い温度で熱処理を行い、紡糸溶液の溶媒を除去するのが好ましい。このようにすることによって、セバレータの引張り強度を高めることができ、結果として電気二重層キャパシタの作製をより容易にすることができるためである。この「熱分解温度」は、JIS K 7120に規定されている熱重量測定を行い、試験片の質量が5%減量した時点での温度をいう。

【0038】

本発明の電気二重層キャパシタは上述のセバレータを備えたものであるため、内部抵抗が低く、寿命の長いものである。特に上述のセバレータの極細繊維構成樹脂が融点又は炭化温度が 300°C 以上の樹脂からなる場合、各キャパシタ構成材料から電極群を組み立てた後に乾燥することができるため、電解液が有機電解液である場合に有利である。

【0039】

本発明のキャパシタは上述のようなセバレータを備えていること以外は、従来と全く同様であることができる。例えば、集電極としては、アルミニウム薄板、白金薄板などの金属薄板を使用することができ、電極としては、例えば、粒状活性炭に導電剤と接着剤とを混ぜ合わせ、圧粉法、圧延法、塗布法、或いはドクターブレード法によって作製されたものを使用することができる。また、電解液としては、例えば、プロピレンカーボネートをテトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレートに溶解させた有機電解液や、プロピレンカーボネートをテトラエチルフォスフォニウム・テトラフルオロボレートに溶解させた有機電解液などを使用することができる。

【0040】

電気二重層キャパシタの製造方法について簡単に述べると、まず、前述のような集電極、電極、及び前述のようなセバレータを用意する。次いで、例えば、集電極、電極、セバレータ、電極、集電極の順に積み重ねることを繰り返したり、このように積み重ねた積層体を巻き上げて電極群を形成する。

【0041】

次いで、電極群と前記のような有機電解液とをケースに挿入した後、前記ケースを封緘してキャパシタを製造することができる。なお、セバレータの極細繊維構成樹脂が融点又は炭化温度が 300°C 以上の樹脂からなる場合には、電極群を形成した後に、電極群を 150°C 以上の温度で、集電極、電極及びセバレータを同時に乾燥し、ケースに挿入するこ

とができる。セバレータの極細繊維構成樹脂が融点又は炭化温度が300℃未満の樹脂からなる場合には、予め個別に乾燥した後に電極群を形成する。

【0042】

なお、電気二重層キャパシタのセル構造は、積層型、コイン型、円筒型、角型等であることができる。

【実施例】

【0043】

以下、本発明の実施例を記載するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0044】

（実施例1）

ポリアクリロニトリル樹脂（軟化温度：190～240℃、熱分解温度：350℃）をN，N-ジメチルホルムアミドに溶解させた紡糸溶液（固形分濃度：10wt%、粘度：1200mPa・s）を調製した。

【0045】

また、シリンジにポリテトラフルオロエチレン製チューブを接続し、更に前記チューブの先端に、内径が0.6mmのステンレス製ノズルを取り付けて、紡糸装置とした。次いで、前記ノズルに高電圧電源を接続した。更に、前記ノズルと対向し、10cm離れた位置に、表面に導電フッ素加工を施したステンレス薄板を取り付けたドラム（捕集体、接地）を設置した。

【0046】

次いで、前記紡糸溶液を前記シリンジに入れ、マイクロフィーダーを用いて、重力の作用方向と直角の方向へ吐出する（吐出量：1cc/時間）とともに、前記ドラムを一定速度（表面速度：3.6m/分）で回転させながら、前記高電圧電源からノズルに+15kVの電圧を印加して、吐出した紡糸溶液に電界を作用させて繊維化し、前記ドラムのステンレス薄板上に極細繊維を集積させて極細繊維集合体を形成した。

【0047】

その後、温度160℃で5分間熱処理を行い、極細繊維集合体からなる本発明のセバレータ（目付：3g/m²、厚さ13μm）を製造した。このセバレータを構成する極細繊維は連続繊維で、束状ではなく、極細繊維が分散した状態にあり、しかも実質的に絡合していない状態にあった。

【0048】

（比較例1）

ポリイミド多孔質膜（宇部興産株式会社製）を用意し、セバレータとした。

【0049】

（比較例2）

極細繊維の集積量を多くしたこと以外は実施例1と全く同様にして、目付6g/m²、厚さ24μmの極細繊維集合体を製造し、セバレータとした。

【0050】

（比較例3）

ポリエチレンテレフタレートからなる第1ポリエステル繊維（繊維度：0.11d tex（繊維径：3.2μm）、繊維長5mm、融点：260℃、軟化温度：253℃、断面：円形）と、ポリエチレンテレフタレートからなる第2ポリエステル繊維（繊維度：0.2d tex（繊維径：4.3μm）、繊維長：3mm、融点：260℃、軟化温度：247℃、断面：円形）を用意した。

【0051】

次いで、第1ポリエステル繊維と第2ポリエステル繊維を70：30の質量比率で分散させたスラリーを形成した。その後、順流円網、傾斜ワイヤー型短網、順流円網及びヤンキードライヤーを備えた抄紙機に、前記スラリーを各網へ供給してそれぞれ湿潤ウェブを形成し、それぞれの湿潤ウェブを積層した積層湿潤ウェブを形成し、続いて、この積層湿

潤ウェブを温度120℃に設定したヤンキードライヤーにより乾燥した。

【0052】

次いで、この乾燥した積層ウェブを温度200℃に設定した一對の熱カレンダーにより押圧（線圧力：500N/cm）して、目付6g/m²、厚さ13μm、見掛密度0.45g/cm³の湿式不織布を製造し、セバレータとした。

【0053】

（電解液保持性の評価）

直径30mmに裁断した各セバレータを、それぞれ温度が20℃で、相対湿度が65%の環境下で、水分平衡に至らせた後、質量（M₀）を測定した。次に、各セバレータ中の空気をプロピレンカーボネートで置換するように、10分間浸漬して、プロピレンカーボネートを保持させた。そして、各セバレータを上下3枚ずつのろ紙（直径：30mm）で挟み、加圧ポンプにより、1.6MPaの圧力で30秒間加圧した後、各セバレータの質量（M₁）を測定した。

【0054】

その後、次の式により加圧保液率を求めた。なお、この測定は各セバレータともに4回ずつ行い、その算術平均値を加圧保液率とした。この結果は表1に示す通りであった。

$$\text{加圧保液率}(\%) = \{(M_1 - M_0) / M_0\} \times 100$$

【0055】

表1から明らかなように、本発明のセバレータは非常に電解液の保持性に優れたものであり、キャパシタ電極が充放電時に膨張収縮を繰り返しても、セバレータ内の電解液が搾取されにくいため、キャパシタの寿命を長くすることができるものであることが予測できた。

【0056】

（内部抵抗の測定）

電極として、粒状活性炭、カーボンブラック、及びポリテトラフルオロエチレンを混ぜて練り上げたもの、集電極としてアルミ箔、セバレータとして実施例1及び比較例1～3のセバレータ、及び電解液としてテトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレート（テトラブチルアンモニウム・テトラフルオロボレート）をプロピレンカーボネートに溶解させたものを用意した。次いで、これらの材料を用いて、セバレータごとにコインセル型のキャパシタをそれぞれ10個ずつ作製した。

【0057】

その後、各キャパシタの内部抵抗を、充放電試験機により測定した充放電カーブから求めた。すなわち、1Aの定電流で2分間、2.5Vまで充電した後、2分間で放電する操作により得られた充放電カーブから求めた。この結果は表1に示す通りであった。

【0058】

表1から明らかなように、本発明のセバレータは内部抵抗が1.9Ωの優れたイオン透過性を示すものであった。

【0059】

（短絡防止性の評価）

上記（内部抵抗の測定）で用いたコインセル型のキャパシタをそれぞれ10個ずつ作製し、それぞれ充放電を100サイクル行なった後に短絡してしまい、不良品となったキャパシタの百分率（不良率）を算出した。この結果は表1に示す通りであった。本発明のセバレータは、キャパシタ電極が充放電時に膨張収縮を繰り返すことにより脱落する電極部材（カーボンブラックや粒状活性炭）を透過させないため不良品を生じず、短絡防止性に優れたものであった。

【0060】

【表 1】

	平均繊維径比(Dd/Da)		目付	厚さ	密度	引張強さ	平均流量	孔径	最大孔径	加圧保液率	内部抵抗	不良率	総合評価
単位	μm		g/m^2	μm	g/cm^3	N/5mm幅	μm	μm		%	Ω	%	#
実施例1	0.2	0.2	3	13	0.23	0.53	0.55	1	250	1.9	0	0	◎
比較例1	—	—	11	18	0.61	9.1	0.2	10	15	3	0	0	△1
比較例2	0.2	0.2	6	24	0.21	0.6	0.45	1	250	2.5	0	0	△2
比較例3	3.4	0.1	6	13	0.45	3	21	65	10	2	50	50	×

#: 総合評価

◎ : 電解液の保持性、短絡防止性、及びイオン透過性のいずれも優れている

△1 : イオン透過性が悪いため、使用用途が限定される

△2 : イオン透過性がやや悪く、容量を大きくできないなど設計上の制約を受ける

× : 電解液の保持性が悪く、また不良率が高いため使用できない

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解液の保持性に優れることに加えて、短絡防止性とイオン透過性とを両立できる電気二重層キャパシタ用セパレータ、及びこれを備えた電気二重層キャパシタを提供すること。

【解決手段】 本発明の電気二重層キャパシタ用セパレータは、静電紡糸法によって製造された、平均繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる極細繊維集合体からなり、前記極細繊維集合体の厚さが $20\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。本発明の電気二重層キャパシタは前記電気二重層キャパシタ用セパレータを備えている。

【選択図】 なし

出願人履歴

000229542

19900822

新規登録

東京都千代田区外神田2丁目14番5号

日本パイリーン株式会社

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

TRANSMITTAL LETTER TO THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US) CONCERNING A SUBMISSION UNDER 35 U.S.C. 371		ATTORNEY'S DOCKET NUMBER 2352.011 - U.S. APPLICATION NO. 10/368460 (37 CFR 1.5)
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/JP2005/020075	INTERNATIONAL FILING DATE November 1, 2005	PRIORITY DATE November 2, 2004
TITLE OF INVENTION SEPARATOR FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR CONTAINING SAME		
APPLICANT(S) FOR DO/EO/US Kobayashi, et al.		
Applicant herewith submits to the United States Designated/Elected Office (DO/EO/US) the following items and other information:		
<ol style="list-style-type: none"> 1. <input checked="" type="checkbox"/> This is a FIRST submission of items concerning a submission under 35 U.S.C. 371. 2. <input type="checkbox"/> This is a SECOND or SUBSEQUENT submission of items concerning a submission under 35 U.S.C. 371. 3. <input type="checkbox"/> This is an express request to begin national examination procedures (35 U.S.C. 371(f)). The submission must include items (5), (6), (9) and (21) indicated below. 4. <input checked="" type="checkbox"/> The US has been elected (Article 31). 5. <input type="checkbox"/> A copy of the International Application as filed (35 U.S.C. 371 (c)(2)) <ol style="list-style-type: none"> a. <input type="checkbox"/> is attached hereto (required only if not communicated by the International Bureau). b. <input type="checkbox"/> has been communicated by the International Bureau. c. <input type="checkbox"/> is not required, as the application was filed in the United States Receiving Office (RO/US). 6. <input checked="" type="checkbox"/> An English language translation of the International Application as filed (35 U.S.C. <ol style="list-style-type: none"> a. <input checked="" type="checkbox"/> is attached hereto. b. <input type="checkbox"/> has been previously submitted under 35 U.S.C. 154(d)(4). 7. <input checked="" type="checkbox"/> Amendments to the claims of the International Application under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371 (c)(3)) <ol style="list-style-type: none"> a. <input type="checkbox"/> are attached hereto (required only if not communicated by the International Bureau). b. <input type="checkbox"/> have been communicated by the International Bureau. c. <input checked="" type="checkbox"/> have not been made; however, the time limit for making such amendments has NOT expired. d. <input type="checkbox"/> have not been made and will not be made. 8. <input type="checkbox"/> An English language translation of the amendments to the claims under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3)). 9. <input checked="" type="checkbox"/> An oath or declaration of the inventor(s) (35 U.S.C. 371(c)(4)). 10. <input type="checkbox"/> An English language translation of the annexes to the International Preliminary Examination Report under PCT Article 36 (35 U.S.C. 371 (c)(5)). 		
Items 11 to 20 below concern document(s) or information		
<ol style="list-style-type: none"> 11. <input checked="" type="checkbox"/> An Information Disclosure Statement under 37 CFR 1.97 and 1.98. 12. <input type="checkbox"/> An assignment document for recording. A separate cover sheet in compliance with 37 CFR 3.28 and 3.31 is included. 13. <input checked="" type="checkbox"/> A preliminary amendment. 14. <input checked="" type="checkbox"/> An application Data Sheet under 37 CFR 1.76. 15. <input type="checkbox"/> A substitute specification. 16. <input type="checkbox"/> A power of attorney and/or change of address letter. 17. <input type="checkbox"/> A computer-readable form of the sequence listing in accordance with PCT Rule 13ter.2 and 35 U.S.C. 1.821 - 1.825. 18. <input type="checkbox"/> A second copy of the published International Application under 35 U.S.C. 154(d)(4). 19. <input type="checkbox"/> A second copy of the English language translation of the International Application under 35 U.S.C. 154(d)(4). 		

This collection of information is required by 37 CFR 1.414 and 1.491-1.492. The information is required to obtain or retain a benefit by the public, which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 15 minutes to complete, including gathering information, preparing, and submitting the completed form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Mail Stop PCT, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年5月11日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/049151 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/020075

(22) 国際出願日: 2005年11月1日 (01.11.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-318693 2004年11月2日 (02.11.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
バイリーン株式会社 (JAPAN VILENE COMPANY,
LTD.) [JP/JP]; 〒1018614 東京都千代田区外神田二丁
目14番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 剛
(KOBAYASHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒3060213 茨城県
古河市北利根7番地 日本バイリーン株式会社内
Ibaraki (JP). 川部 雅章 (KAWABE, Masaaki) [JP/JP];
〒3060213 茨城県古河市北利根7番地 日本バイ
リーン株式会社内 Ibaraki (JP). 木村 文紀 (KIMURA,
Fuminori) [JP/JP]; 〒1018614 東京都千代田区外神
田二丁目14番5号 日本バイリーン株式会社内
Tokyo (JP). 天笠 隆明 (AMAGASA, Masahiro) [JP/JP];
〒3060213 茨城県古河市北利根7番地 日本バイリ
ーン株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 森田 憲一, 外 (MORITA, Kenichi et al.); 〒
1730004 東京都板橋区板橋二丁目67番8号 板橋中
央ビル5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR
COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタ用セパレータ及びこれを備えた電気二重層キャパシタ

(57) Abstract: Disclosed is a separator for electric double layer capacitors which is characterized by having a total thickness of
not more than 25 μm and containing a very fine fiber assembly layer produced by electrostatic spinning. The separator for electric
double layer capacitors is further characterized in that the very fine fibers constituting the very fine fiber assembly layer have an
average fiber diameter of not more than 1 μm and the maximum pore size of the very fine fiber assembly layer is not more than
three times as large as the average flow rate pore size.

(57) 要約: 全体の厚さが25 μm 以下であり、静電紡糸法によって製造された極細繊維集合体層を含み、前記極
細繊維集合体層を構成する極細繊維の平均繊維径が1 μm 以下であり、前記極細繊維集合体層の最大孔径が平均流
量孔径の3倍以下であることを特徴とする、電気二重層キャパシタ用セパレータを開示する。